

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-63489

⑬ Int. Cl.⁴B 41 M 5/18
5/26
G 11 B 7/24
G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号

7447-2H
7447-2H
A-8421-5D
6549-5B

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 光記録素子

⑯ 特 願 昭59-185312

⑰ 出 願 昭59(1984)9月6日

⑱ 発 明 者	西 村	征 生	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	河 田	春 紀	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	春 田	昌 宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	平 井	裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	望 月	則 孝	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	中 桐	孝 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号			
⑳ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄			

明 細 書

1. 発明の名称

光記録素子

2. 特許請求の範囲

(1) 通常無色ないし淡色の染料のロイコ体からなるA層と、前記染料のロイコ体と接触して発色せしめるフェノール性化合物からなるB層と、光吸収性物質からなる光吸収層と、反射層とからなり、かつA層、B層及び光吸収層のうち少なくとも一層が構成物質の単分子膜又はその累積膜から構成されることを特徴とする光記録素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は有機材料を利用した光記録素子に関し、特に高度に分子配向された有機薄膜を利用した高価額・高密度記録の可能な光記録素子に関するものである。

〔従来の技術〕

最近、オフィス・オートメーション(OA)の中

心的存在として光ディスクが脚光を集めている。

その理由は光ディスク一枚で、大量の文書、文献などを記録(又は記憶)できるからであり、したがって該光ディスクを用いる情報記憶装置を導入するとオフィスにおける文書、文献の整理、管理に一大変革をもたらすものである。又、該光ディスク用記録素子としては安価性、製作容易性、高密度記録性等の特徴を有する有機材料からなる素子が注目されている。

この様な有機記録材を用いる従来技術の中で、特に発色剤と助色剤の接触による発色反応を利用する二成分系の光記録素子が報告されている(日経産業新聞 昭和58年10月18日)。

該光記録素子の1例を図面に基づいて説明すると、第2図(a)に示す様に発色剤層7と助色剤層5とが光吸収層8によって隔てられて基板1上に積層された構成からなるものである。

発色剤(ロイコ体)及び助色剤は各々単独で存在するときは無色又は淡色である。

該記録素子に記録を行うときは、第2図(b)に

示す様に光吸収層6の所望の位置にレーザ光8を照射すると、光吸収層のレーザ光を照射された部分はレーザ光を吸収して溶融し破れて小さな穴があく。

その結果、第2図(c)に示す様に光吸収層6によって隔てられていた発色剤と助色剤がこの小さな穴を通じて混ざり合い発色する。情報はこの発色点9の形で記録ないし記憶され、読み出しは別の光源で該記録素子上を走査し発色点による反射率、透過率等の変化を検出することにより行われる。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記の光記録素子に於いて、記録の高密度化を図るためには光吸収層6が極力薄く、平坦で、かつ膜厚のむらのないものが望ましい。しかしながら、従来の光記録素子において、光吸収層は例えば真空蒸着法又は回転塗布法などによって基板上に被膜されているため、厚さを200～500 Å以下に薄くしようとすればピンホールが多発しやすく、このピンホールの箇所で発色剤と助色剤の2

成分が接触して発色するため、信頼性に欠ける欠点があった。その上、前記の従来の被膜方法で形成される各層の膜内の分子分布配向がランダムであるため、光照射に伴って膜内で光散乱が生じ、微視的にみた場合、各光照射の度に生ずる化学反応の度合が異なってくる。さらに、上述の被膜方法では光ディスクの基板を大面積化すると、膜厚のむらが生じ、記録品質のむらが発生する等の欠点があった。

したがって、光記録素子としては、膜内の分子分布・配向が一樣で、ピンホールも膜厚のむらもないことが望ましく、またできる限り膜厚が薄いことが、記録の高密度化、高信頼化のために要望される。本発明はかかる要望に鑑みてなされたもので、本発明の目的は高信頼・高密度記録が可能な光記録素子を提供することにある。本発明の別の目的は製作容易で安価な光記録素子を提供することにある。本発明のさらに別の目的は大面積の光記録素子を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕及び〔作用〕

即ち、本発明は通常無色ないし淡色の染料のロイコ体からなるA層と、前記染料のロイコ体と接触して発色せしめるフェノール性化合物からなるB層と、光吸収性物質からなる光吸収層と、反射層とからなり、かつA層、B層及び光吸収層のうち少なくとも一層が構成物質の単分子膜又はその累積膜から構成されることを特徴とする光記録素子である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係わる光記録素子は2成分系の発色反応を利用するものであり、詳しくは染料のロイコ体と該染料のロイコ体と接触して発色せしめるフェノール性化合物との発色反応を利用するものである。

したがって、本発明に係わる光記録素子は通常無色ないし淡色の染料のロイコ体からなるA層と、前記染料のロイコ体と接触して発色せしめるフェノール性化合物からなるB層と、光吸収性物質からなる光吸収層と、反射層とから基本的に構成されるものである。

本発明に用いられるA層の通常無色ないし淡色の染料のロイコ体としては例えばトリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等があり、それ等に含まれる具体的な化合物の詳細を提示すると第1表の通りである。

第 1 表

		発色反応温度	色
トリ フ エ ニ ル	クリスタルバイオレットラクトン	175 ~ 180 °C	紫 色
	4・ヒドロキシ・4・ジメチルアミノトリ フェニルメチンラクトン	120 ~ 123 °C	赤
フル オ ラ ン	4・4'・ビスジヒドロキシ・3・3'・ビ スジフエニルトリフェニルメチンラクトン	163 °C	紫 色
	3・ジエチルアミノ・8・メチル・7クロ フルオラン	200 ~ 210 °C	紫 色
フル オ ラ ン	3・7ビスジエチルアミノフルオラン	172 ~ 174 °C	緑 色
	3・ジエチルアミノ・7・メチルフルオラン	123 ~ 125 °C	赤 色
フル オ ラ ン	3・ジエチルアミノ・6・フェニル・7 フルオラン	220 ~ 230 °C	緑 色
	4・4'・ビスジメチルアミノ・3・4クロ フルオラン	140 °C	紫 色
フル オ ラ ン	4・4'・ビスジメチルアミノ・ビヘラジン ヘ イ ド ロ ー ル	150 °C	紫 色
	パラメトキシベンゾジイルロイコメチレン ア ル	108 ~ 107 °C	紫 色
フル オ ラ ン	8・メトキシベンゾジイルノスビ ロ ロ ン	123 ~ 125 °C	紫 色
	3・フェニル・3・メトキシベンゾジイル ス ビ ロ ロ ン	105 ~ 109 °C	紫 色
フル オ ラ ン	8・クロロ・8・メトキシベンゾジイル ス ビ ロ ロ ン	123 ~ 125 °C	緑 色
	5・6・ジクロロ・8・メトキシベンゾ ジ イ ル ノ ス ビ ロ ロ ン	143 ~ 152 °C	緑 色
フル オ ラ ン	4・7・8・トリメトキシベンゾジイル ノ ス ビ ロ ロ ン	104 ~ 106 °C	紫 色

次に、前記染料のロイコ体と接触して発色せしめるB層のフェノール性化合物としては、例えばp-ヒンチルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、フェノールフタレイン、ビスフェノールA、4-ヒドロキシジフェノキシド、4-ヒドロキシアセトフェノン、3,5-キシレノール、チモール、ヒドロキノン、4-ターシャリーブチルフェノール、4-ヒドロオキシフェノキシド、メチル-4-ヒドロオキシベンゾエート、カテコール、4-ヒドロオキシアセトフェノン、レゾルシン、4-ターシャリーオクチルカテコール、4,4'-セカンダリーブチリデンジフェノール、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-メチル-8-ターシャリーブチルフェノール)、2,2'-ビス(4'-オキシフェニル)プロパン、4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-セカンダリーブチリデンジフェノール、ピロガロール、フロログルシン、フロログルシンカルボン酸等が挙げられる。

次に、本発明における光吸収層の形成に用いられる光吸収性物質としては赤外線を吸収する光吸収色素であれば如何なるものでもよく、例えば赤外線を吸収して溶解する溶解性光吸収色素、又は赤外線を吸収して昇華する昇華性光吸収色素、及び非溶解性色素、非昇華性色素等を用いることができる。

該かる光吸収色素の1例をあげれば、例えば銅フタロシアニン、バナジウムフタロシアニン等の金属フタロシアニン、含金属アゾ染料、酸性アゾ染料、フルオレスセイン等のキサンテン系色素等がある。

本発明に係わる光記録素子はA層、B層及び光吸収層のうち少なくとも一層は各構成物質の単分子膜又はその累積膜から構成されることを1つの特徴とするものである。したがって、A層、B層又は光吸収層が単分子膜又はその累積膜を形成する場合には、前記の染料のロイコ体、フェノール性化合物又は光吸収性物質はいずれも分子内の適当な部位に親水基、疎水基又はその両方の基を導

入した誘導体を用いる必要がある。

疎水基及び親水基には一般に使用されるものであれば如何なるものでも用いることができるが、特に好ましくは疎水基としては炭素原子数5～30の長鎖アルキル基、親水基としてはカルボキシル基及びその金属塩（例えばカドミウム塩）が望ましい。

他方、A層、B層又は光吸収層が単分子膜又はその累積膜を形成しない場合には、各層はいずれも従来の被膜方法により形成される膜であれば如何なる膜でも用いることができ、それ等の中で例えば蒸着膜、塗布膜、浸漬膜、ラミネート等の堆積膜からなる層が好ましい。

なお、A層及びB層の膜厚は、単分子膜又はその累積膜、或いは堆積膜を用いるいずれの場合においても、200 Åから10 μmの範囲が望ましく、好適には1,000 Åから1 μmの範囲である。

他方、光吸収層の膜厚は、単分子膜又はその累積膜を用いる場合には、30 Åから1,000 Åの範囲が望ましく、好適には50 Åから200 Åの範囲で

ものである。

かかる分子の高秩序性及び高配向性を有する単分子膜又はその累積膜を作成する方法としては、例えばI. Langmuirらの開発したラングミュア・ブロッジェット法（LB法）を用いる。ラングミュア・ブロッジェット法は、例えば分子内に親水基と疎水基を有する構造の分子において、両者のバランス（両親媒性のバランス）が適度に保たれているとき、分子は水面上で親水基を下に向けて単分子の層になることを利用して単分子膜または単分子の累積膜を作成する方法である。水面上の単分子層は二次元系の特徴をもつ。分子がまばらに散開しているときは、一分子当り面積Aと表面圧Πとの間に二次元理想気体の式、

$$\Pi A = k T$$

が成り立ち、“気体膜”となる。ここに、kはボルツマン定数、Tは絶対温度である。Aを十分小さくすれば分子間相互作用が強まり二次元固体の“凝縮膜（または固体膜）”になる。凝縮膜はプラスチック基板、ガラス基板などの種々の材質や

あり、又、堆積膜を用いる場合には、90 Åから1,000 Åの範囲が望ましく、好適には140 Åから400 Åの範囲である。

本発明において、反射層は光を反射する物質であれば如何なるものでもよく、例えばアルミ等の金属反射層、誘電体ミラー等が挙げられる。

なお、反射層の中で、特に金属反射層の膜厚は1,000 Å～2,000 Åが好適である。

また、本発明において基板に使用される材料としては、シリコン等の半導体材料、アルミ等の金属材料、好適には強化ガラス、更に好適にはアクリル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール(PVC)、ポリスチレン等のプラスチック材料、セラミックス材料が好ましい。

前述の通り本発明に係わる光記録素子は、染料のロイコ体からなるA層、フェノール性化合物からなるB層及び光吸収性物質からなる光吸収層のうち少なくとも一層が構成物質の単分子膜又はその累積膜から構成されることを1つの特徴とする

形状を有する担体の表面へ一層ずつ移すことができる。

次に本発明に使用する染料のロイコ体、フェノール性化合物又は光吸収性物質である親水基、疎水基を併有する有機分子の単分子膜又はその累積膜を形成する方法についてさらに詳述する。

まず該有機分子をベンゼン、クロロホルム等の揮発性溶剤に溶解し、シリング等でこれを第3図に概略した単分子累積膜形成装置の水槽10内の水相11上に展開させる。

該有機分子は、溶剤の揮発に伴って、親水基12を水相に向け、疎水基13を気相に向けた状態で水相11上に展開する。

次にこの析出物（有機分子）が水相11上を自由に拡散して広がりすぎないように仕切板（または浮子）14を設けて展開面積を制限して膜物質の集合状態を制御し、その集合状態に比例した表面圧Πを得る。この仕切板14を動かして、展開面積を減少して膜物質の集合状態を制御し、表面圧を徐々に上昇させ、累積膜の製造に適する表面圧Πを設

定することができる。この表面圧を維持しながら静かに清浄な基板14を垂直に上下させることにより単分子膜16が基板上に移しとられる。単分子膜16は以上で製造されるが、単分子層累積膜17は前記の操作を繰り返すことにより所望の累積数の単分子層累積膜が形成される。

例えば表面が親水性である基板15を水面を横切る方向に水中から引き上げると該有機分子の親水基が基板15側に向いた単分子層18が基板15上に形成される。前述のように基板15を上下させると、各工程ごとに1枚ずつ単分子層18が積み重なっていく。成膜分子の向きが引き上げ工程と浸せき工程で逆になるので、この方法によると各層間には有機分子の親水基と親水基、有機分子の疎水基と疎水基が向かい合ういわゆるY型膜が形成される(第4図(a))。

Y型膜は有機分子の親水基同志、疎水基同志が向い合っているので強固である。

それに対し、基板15を水中に引き下げるときにのみ、基板面に該有機分子を移し取る方法もある。

が、基板表面に界面活性物質が付着していると、単分子層を水面から移しとる時に、単分子膜が乱れ良好な単分子膜または単分子層累積膜ができないので基板表面が清浄なものを使用する必要がある。

基板上の単分子膜または単分子層累積膜は、十分に強く固定されており基板からの剥離、剥落を生じることとはほとんどないが、付着力を強化する目的で基板と単分子膜または単分子層累積膜の間に接着層を設けることもできる。さらに単分子層形成条件例えば水相の水素イオン濃度、イオン種、水温、担体上げ下げ速度あるいは表面圧の選択等によって付着力を強化することもできる。

次に、A層、B層又は光吸収層の堆積膜の形成方法は前記染料のロイコ体、フェノール性化合物又は光吸収性物質にバインダーと水を添加した水混和物を、ボールミル等を用いて粉碎混合した後、基板等の上に従来の通常の方法で塗着して行う。

本発明に用いられる前記バインダーとしてはゼ

る。

この方法では、累積しても、成膜分子の向きの交代はなく全ての層において、疎水基が基板15側に向いたX型膜が形成される(第4図(b))。反対に全ての層において親水基が基板15側に向いた累積膜はZ型膜と呼ばれる(第4図(c))。

Z型膜は基板15を水中から引き上げるときにのみ、基板面に有機分子を移し取ることによって得られる。

叙上の方法によって基板上に形成される単分子膜及び単分子層累積膜は高密度でしかも高度の秩序性・配向性を有しており、これらの膜で記録層を構成することによって、光熱的記録の可能な高密度で高解像度の記録機能を有する記録素子を得ることができる。また、これら成膜方法はその原理からも分る通り、非常に簡単な方法であり、上記のような優れた記録機能を有する記録素子を低コストで提供することができる。

以上述べた、本発明における単分子膜または単分子層累積膜を形成する基板は特に限定されない

ラチン、でんぷんのごとき天然高分子物、硝酸纖維素、カルボキシメチルセルローズのごとき纖維素誘導体、塩化ゴム、珪化ゴムのごとき天然ゴム可塑性などの半合成高分子物、ポリイソブチレン、ポリスチロール、テルペン樹脂、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタアクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアセタール樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピリジン、ポリビニルカルバゾール、ポリブタジエン、ポリスチレン-ブタジエン、ブチルゴム、ポリオキシメチレン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンハイドロクロライド、ポリ(2-アクリルオキシエチルジメチルスルホニウムクロライド)などのごとき重合型合成高分子、フェノール樹脂、アミノ樹脂、トルエン樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、珪素樹脂、フラン樹脂、チオコールゴムなどのごとき

縮合重合型合成高分子、ポリウレタン、ポリ尿素、エポキシ樹脂などのごとき付加重合型樹脂が挙げられる。

本発明における反射層の形成方法は従来実施されている通常の方法を用いることができ、それ等の中で例えば真空蒸着法、スパッタリング法等が好ましい。

以上に説明した各層の形成方法を所期の目的とする構成に応じて順次組合せることにより、本発明に係わる光記録素子を容易に製造することができる。

次に、本発明に係わる光記録素子の構成の実施態様を以下に示す。

(I) 第1図(a)は実施態様の1例を示し、染料のロイコ体からなるA層2、フェノール性化合物からなるB層4及びA層とB層の間に介在する光吸収性物質からなる光吸収層3からなる積層体を、基板1上に設けた反射層30上に前記B層4を介して支持して、基板/反射層/B層/光吸収層/A層の順に積層してなるものである。

記録素子はA層とB層とを光吸収層によって隔離して構成されているので、赤外線照射によって光吸収層を溶融ないし昇華せしめて所望の位置に孔をあけることにより、A層の染料のロイコ体とB層のフェノール性化合物が接触して発色反応が進行し、該位置に発色点を形成し情報を記録することができる。

(II) 第1図(b)は染料のロイコ体からなるA層2とフェノール性化合物からなるB層4とを積層し、さらに該B層4の上に光吸収層3を設けてなる積層体を、基板1上に設けた反射層30上に前記光吸収層3を介して支持し、基板/反射層/光吸収層/B層/A層の順に積層してなるものである。この場合A層2とB層4とを逆にして、基板/反射層/光吸収層/A層/B層の順に積層してもよい。

さらに、他の例を示すと、第1図(c)に示す通り、A層2とB層4とを積層し、さらに該A層2の上に光吸収層3を設けて積層体を形成し、B層4を基板1上に設けた反射層30上に支持し、基

さらに、他の例として前記積層体のA層を基板上に設けた反射層上に支持し、基板/反射層/A層/光吸収層/B層の順に積層してもよく、又前記積層体を2段以上積重ねて最下層のA層又はB層を基板上に設けた反射層上に支持してもよい。

上記の構成において、前記積層体のA層、B層及び光吸収層のうち少なくとも一層が各構成物質の単分子膜又はその累積膜からなり、それ以外の層は堆積膜等により形成される。

その具体例を示すと、下記のとおりである。

- (1) A層、B層、光吸収層の全てが単分子膜又はその累積膜(以下、「LB膜」と記す)
- (2) A層、光吸収層はLB膜、B層は堆積膜
- (3) 光吸収層、B層はLB膜、A層は堆積膜
- (4) A層、B層はLB膜、光吸収層は堆積膜
- (5) A層はLB膜、B層、光吸収層は堆積膜
- (6) 光吸収層はLB膜、A層、B層は堆積膜
- (7) B層はLB膜、A層、光吸収層は堆積膜

上記(I)の構成よりなる本発明に係わる光記

板/反射層/B層/A層/光吸収層の順に積層してなるものである。この場合、前記と同様にA層2とB層4とを逆にして、基板/反射層/A層/B層/光吸収層の順に積層してもよい。

また、上記の第1図(b)、(c)に示すいずれの構成においても前記の積層体を2段以上積重ねて基板上に設けた反射層上に支持してもよい。

上記(II)の構成において、前記積層体のA層、B層及び光吸収層のうち少なくとも一層が各構成物質の単分子膜又はその累積膜からなり、それ以外の層は堆積膜により形成される。

その具体例を示すと、前記実施態様(I)の(1)~(7)に記したとおりである。

上記(II)の構成よりなる光記録素子は染料のロイコ体からなるA層とフェノール性化合物からなるB層とを密着せしめて構成されているが、従来、該A層と該B層が接触すると発色反応が行われるために最初からA層とB層を接触せしめた構成からなる光記録素子の実現は不可能であった。

しかしながら、本発明に係わる光記録素子においては、A層及び／又はB層が分子の高度の秩序性・配向性を有する単分子膜及びその累積膜によって構成されているため、分子内の非反応性部位を介して、反応性部位同志を隔てることができ、上記の構成をとることが可能となったのである。

即ち、フェノール性化合物の分子の反応性部位と染料のロイコ体の分子の反応性部位とが接触すれば発色が生ずるが、該分子の反応性部位と分子の非反応性部位（例えばアルキル鎖）との接触では発色反応は行われない。

従って、分子の非反応性部位によって接触面が構成されるように、単分子膜又はその累積膜を構成すればよい。接触面を構成する非反応性部位はフェノール性化合物の分子のものであると、染料のロイコ体の分子のものであるとを問わない。一例をあげれば、疎水性部位（アルキル鎖）を接触面とするように単分子膜又はその累積膜を形成すればよい。

光ディスクとして使用することができる。該光ディスクから、情報を書き込んだり或いは読取ったりするための光ピックアップの光学系を有する情報記憶装置の1例を第5図に示す。

該情報記憶装置は、制御回路27と光ピックアップ光学系からなる書き込み手段と、本発明に係わる光記録素子と、出力回路28と光ピックアップ光学系からなる読取り手段とによって構成される。

書き込みは次のようにして行う。制御回路27は半導体レーザ26の発振を制御する。従って、入力情報は制御回路27及び半導体レーザ26によって光信号に変換される。光信号29は第5図に示す光ピックアップ光学系を通して同期回転している光ディスク18の記録層上に結像され、上述の発色メカニズムにより発色記録される。

読取りは次のようにして行う。半導体レーザ26から発する低出力の連続発振光を読取り光として使う。低出力であるから、読取り中に発色記録が行われることはないからである。または他の可視

また、上記(Ⅱ)の構成よりなる本発明に係わる光記録素子はA層とB層とを密着させて積層し、さらに光吸収層を外側に設けて構成されているので、赤外線照射によって光吸収層が加熱され、その熱伝導によってA層の染料のロイコ体とB層のフェノール性化合物とが加熱接触して発色反応が進行し、所定の位置に発色点を形成し情報を記録することができる。この場合、光吸収性物質としては非溶融性色素、非昇華性色素が好適である。

以上の実施態様(Ⅰ)、(Ⅱ)においては反射層は基板上に設けられているが、特に透明又は半透明の基板を用いる場合には、反射層を基板上に設けることなく、基板上に前記積層体を積層し、該積層体の上に反射層を設け、例えば基板(透明又は半透明)／B層／光吸収層／A層／反射層／基板の様に形成し、該透明又は半透明の基板を透過して光を照射する様に構成することもできる。

したがって本発明に係る光記録素子は主として

光用光源を読取り用光源として用いてもよい。

該読取り用光線は光ディスク18の基板表面に結像し反射されるが、反射率は発色点とそうでない箇所とで異なるから、この反射光を光ピックアップ光学系を通してフォトダイオード25の受光面にあてることにより電気信号に変換し、再生読み出しを行う。

又、A層、B層、光吸収層等を保護するために最外層の表面に保護層を設けてもよい。そのような保護層用材料としてはSiO₂等の誘電体、プラスチック樹脂、他の重合性LB膜等が好適である。

[実施例]

以下、実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。尚、下記において特に記述のない限り「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を表わすものとする。

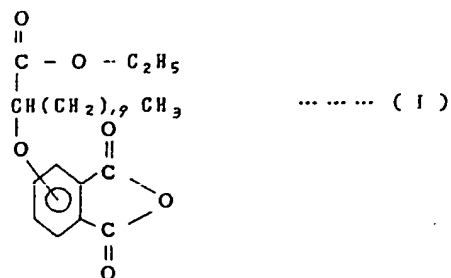
合成例1(光吸収性物質の合成例)

バナジウムフタロシアニン誘導体の合成例

尿素10部と10～15%りん酸水溶液1部を混合溶

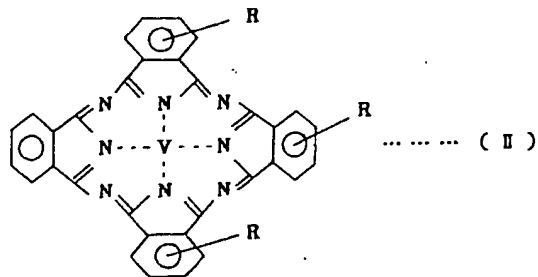
解した後、さらに無水フタル酸 2 部、 VOCl_2
(バナジル塩) 10 部及び

式 (I)

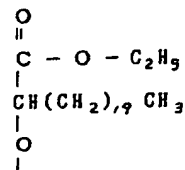


で表わされる無水フタル酸の誘導体 8 部を加え、
100℃にて 5 時間加熱した。冷却した後、2%希
NaOH 水溶液 100 部を加え、加水分解した後、クロ
マトグラフィにより分離し、

式 (II)



[式 II 中、R は

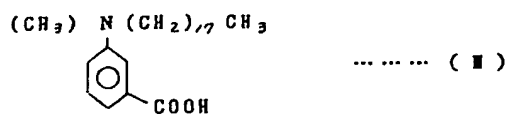


を表わす] で示される目的物質 (バナジウムフタ
ロシアニン誘導体) 0.1 部を得た。

合成例 2 (染料のロイコ体の合成例)

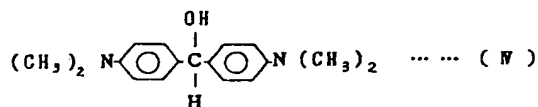
クリスタルバイオレットラクトン誘導体の合成例

式 (III)



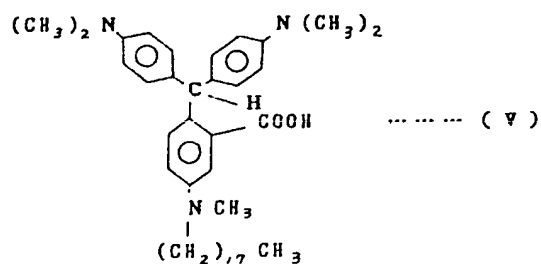
で示される *m*-アミノ安息香酸誘導体 1 部と、

式 (IV)



で示されるミヒラーズヒドロール 1 部を
 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ (ニトロベンゼン) 溶媒中に混合し、触
媒として $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (パラトルエンスルホン
酸) 1 部を加えて、8 時間還流し、

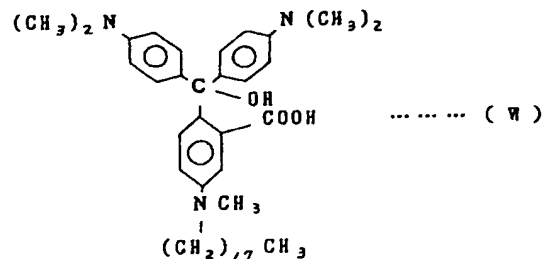
式 (V)



で示されるトリフェニルメタン誘導体を生成し
た。

次に該生成物のトリフェニルメタン誘導体を
2 酸化鉛 (1 部) 存在下硫酸中で 3 時間加熱した
後、

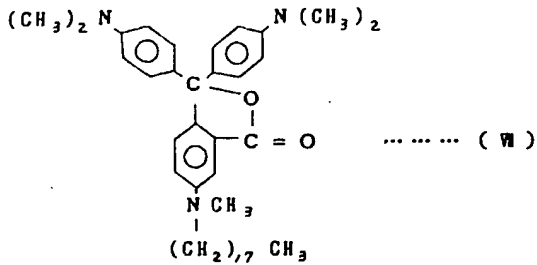
式 (VI)



で示されるクリスタルバイオレットラクトン誘導
体を得た。

次いで、これに苛性ソーダ水溶液を加え、酸化
することにより、

式 (W)



で示されるクリスタルバイオレットラクトン誘導体0.2部を得た。

合成例3 (フェノール性化合物の合成例)

フェノールフタレイン誘導体の合成例

式 (W)



で示されるオルトキシレン誘導体1部を、 V_2O_5 (五酸化バナジウム) を触媒として、熱空気 (400℃ - 500℃) を導入することにより

厚さ10mm、直径180mmの円板上のガラス(ディスク)基板を十分に洗浄にした。次に該ガラス基板を真空蒸着装置の真空槽の中に入れ、真空度が 2×10^{-6} Torrになるまで排気した後、基板加熱なし、蒸着速度20Å/sec、その時の真空度 2×10^{-5} Torrの諸条件で真空蒸着を行い、ガラス基板上に厚さ2,000 Åのアルミ反射層を形成した各試料を得た。

(2) B層の形成方法

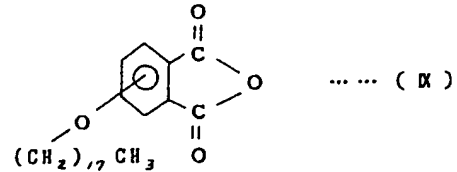
次に、前記(1)で各試料のガラス基板上に形成した反射層の上に、フェノール性化合物であるフェノールフタレインの堆積膜を形成した。

形成方法はフェノールフタレイン7部、バインダーとしてポリビニールアルコール1部、水40部を混合し、さらにボールミルを用いて数時間、粉砕混合し、基板の反射層上に回転塗布して、バインダー中に分散したフェノールフタレインの堆積膜(膜厚1μ)を得た。

(3) 光吸収層の形成方法

次に、前記(2)で得た各試料のガラス基板上に

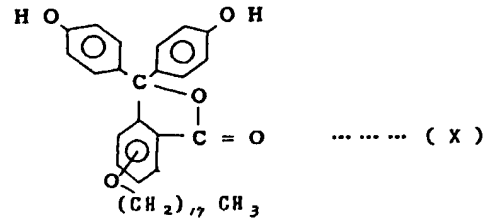
式 (X)



で示される無水フタル酸誘導体を得た。

次に、これにフェノール2部、 H_2SO_4 適当量を加え、130℃で加熱し、

式 (X)



で示されるフェノールフタレイン誘導体0.1部を得た。

実施例1

(1) 反射層の形成方法

真空蒸着法によりアルミ反射層を形成した。

形成したB層の上に、前述の単分子累積装置を用いて光吸収性物質であるバナジウムフタロシアニン誘導体の単分子累積膜を形成した。

バナジウムフタロシアニン誘導体の単分子累積膜の形成方法は、下記のように行った。

B層を形成した基板が水面と垂直になるようにして、基板を水中に沈めた後、バナジウムフタロシアニン誘導体を濃度 2×10^{-3} mol/lのクロロホルム溶液にして水面上に滴下し単分子膜を水面上に展開する。表面圧を30dyne/cmに設定し、速度2cm/minで基板を上下して第2表に示す各層に累積した単分子累積膜(Y型膜)を各試料に作成した。

(4) A層の形成方法

次に、前記(3)で各試料のガラス基板上に形成した光吸収層の上に染料のロイコ体であるクリスタルバイオレットラクトンの堆積膜を形成した。

形成方法はクリスタルバイオレットラクトン7部、バインダーとしてポリビニールアルコール1部、水100部を混合し、さらにボールミルを用い

第 2 表

試料No	1	2	3	4	5	6 ^a	7 ^a
積層構成	A層 (μ)	1	1	1	1	1 (μ)	1 (μ)
	光吸収層 (層数)	1	2	4	6	8 (μ)	0.015 (μ)
	B層 (μ)	1	1	1	1	1 (μ)	1 (μ)
	反射層 (Å)	2000	2000	2000	2000	— (μ)	— (μ)
信号/雑音比 (db)	52	85	73	75	87	5	50

註…^aは比較例を示し、各層の形成は回転塗布法により行った。

第2表の結果より、試料No.1と試料No.6とを比較すると、No.1の方が信号/雑音比が顕著に高いことが認められる。膜厚条件がほぼ同じであるのに、このような性能差異が生ずるのは、

1) No.1の方がピンホール等の欠陥が極端に少な

て数時間、粉碎混合し、基板の光吸収層上に回転塗布してバインダー中に分散したクリスタルバイオレットラクトンの堆積膜（膜厚1 μ ）を得た。

(5) 性能試験

上述の方法により製作された本発明に係る光記録素子と比較例として従来の同様の構成（全てが反射層及び単分子膜又はその累積膜を使用しないで構成）に係る光ディスクを第5図に示す情報記憶装置を用いて以下の記録条件下で記録した後、読み取り再生を行うことにより両者の性能比較を行った。

(記録条件)

半導体レーザー波長 830nm

レーザー出力 6～9mW

記録周波数 5MHz

光ディスクの回転数 1,800rpm

以上の条件下で読み出しをレーザー出力1mWで行い、信号/雑音比を求めた結果を第2表に示す。

い。

2) 反射膜を設けたため、コントラストが向上した。

等のためである。

試料No.2～No.5とNo.8とを比較すると、No.2～No.5の方が信号/雑音比が顕著に高いことが認められる。膜厚条件がほぼ同じであるのに、このような性能差異が生ずるのは、前述の理由と同様である。

[発明の効果]

以上説明した様に本発明に係わる光記録素子はA層、B層及び光吸収層のうち少なくとも一層が構成物質の単分子膜又はその累積膜からなる層で構成され、さらに反射層が設けられているので、以下に示すような優れた効果がある。

(1) 従来の単分子膜又はその累積膜を使用していない光記録素子と比較して信号/雑音比が高く、記録の信頼性を向上させることができる。

(2) 光記録素子のピンホール等の物理的欠陥を大幅に減少させることができる。

(3) 従来の光記録素子と比べて、より高密度記録が可能である。

(4) 光記録素子の大面積化が可能である。

(5) 光吸収層がA層とB層との間に介在しない構成をとると、発色効率及び忠実性が向上する。

(6) 光吸収層がA層とB層との間に介在しない構成をとると、実質記録層を薄くすることができ、より高密度記録が可能である。

(7) 発色効率が良く、発色剤等としてすぐれているが、単分子膜又はその累積膜を形成しにくい材料、又は単分子膜又はその累積膜を形成しやすい誘導体に化学変化（合成）することが経費上困難な材料を堆積膜に用いることができる利点がある。

(8) 積層体の一部に堆積膜を用いているので、感度が向上し、製作の際に材料の選択の巾が広く製造が容易であり、又読み取りの際コントラストと非コントラストの差がつきやすい等の光学物性上の効果がある。

(9) 反射層が設けられているので、再生読み出し

の際に再生信号のコントラストを上げ、画質等の向上を図ることができる。

4. 図面の簡単な説明

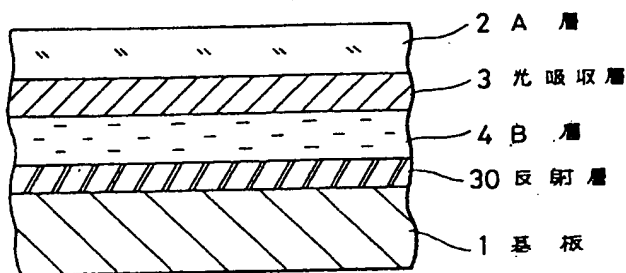
第1図(a)～第1図(c)は各々本発明に係わる光記録素子の実施態様を示す概略構成断面図、第2図(a)～第2図(c)は従来の光記録素子の記録プロセスを示す説明図、第3図は単分子累積膜形成装置の概略構成断面図、第4図(a)～第4図(c)は単分子累積膜の作製工程図及び第5図は情報記憶装置のブロック図である。

- | | |
|-----------|-------------|
| 1, 15…基板 | 2…A層 |
| 3, 6…光吸収層 | 4…B層 |
| 5…助色剤層 | 7…発色剤層 |
| 8…レーザ光 | 9…発色光 |
| 10…水槽 | 11…水相 |
| 12…親水基 | 13…疎水基 |
| 14…仕切板 | 16…単分子膜 |
| 17…単分子累積膜 | 18…光ディスク |
| 19…対物レンズ | 20…1/4波長板 |
| 21…反射鏡 | 22…コリメートレンズ |

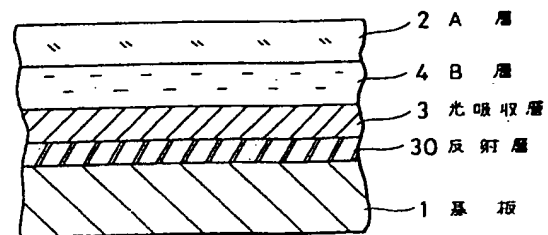
- | | |
|-----------------|-----------|
| 23…偏光ビームスプリッタ | |
| 24…シリンドリカルレンズ | |
| 25…フォトダイオード | 26…半導体レーザ |
| 27…制御回路(信号制御手段) | |
| 28…出力回路 | 29…光信号 |
| 30…反射層 | |

出願人 キヤノン株式会社
代理人 豊田 善雄

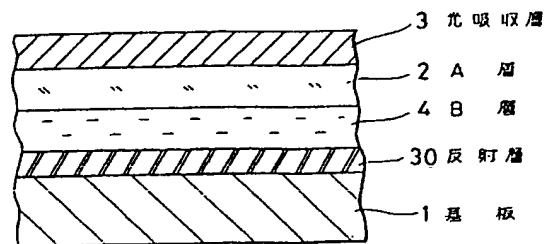
第1図(a)



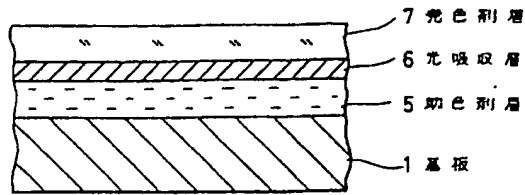
第1図(b)



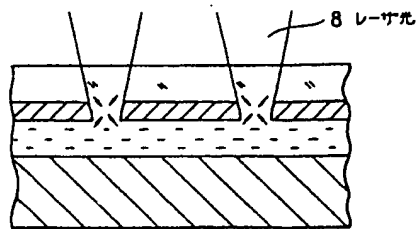
第1図(c)



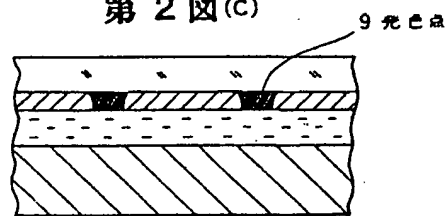
第 2 図(a)



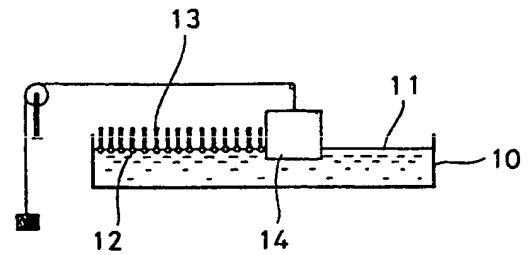
第 2 図(b)



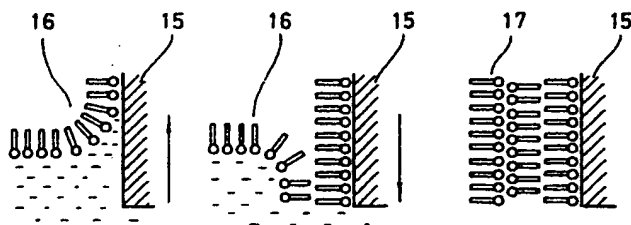
第 2 図(c)



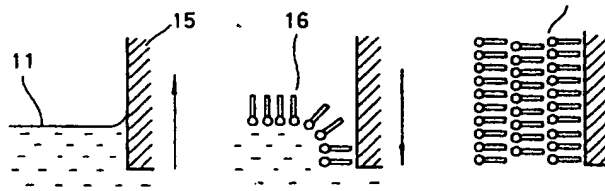
第 3 図



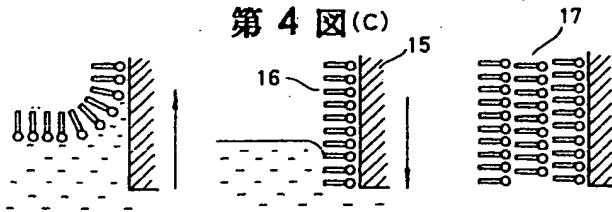
第 4 図(a)



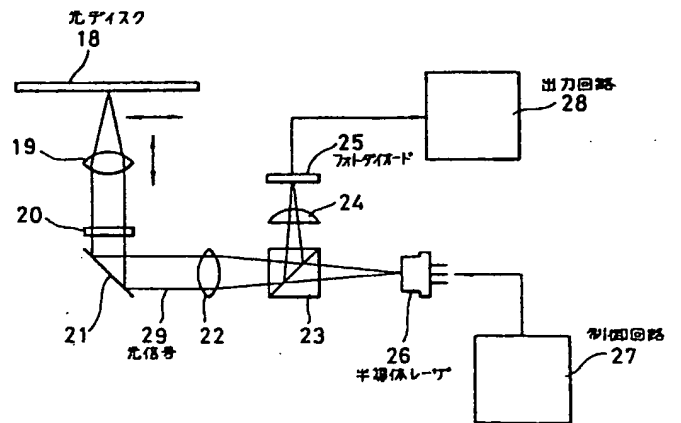
第 4 図(b)



第 4 図(c)



第 5 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.